

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

JP 8-283447  
2004-11

(43) 公開日 平成 8年(1996)10月29日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 08 J 9/40	CEW		C 08 J 9/40	CEW
B 32 B 27/00			B 32 B 27/00	B
27/04			27/04	Z
27/30			27/30	D
		102		102
			審査請求 未請求 請求項の数 8 FD (全 10 頁)	最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平7-113883	(71) 出願人	000002130 住友電気工業株式会社 大阪府大阪市中央区北浜四丁目 5 番33号
(22) 出願日	平成 7年(1995) 4月14日	(72) 発明者	金澤 進一 大阪府大阪市此花区島屋一丁目 1 番 3 号 住友電気工業株式会社大阪製作所内
		(72) 発明者	西村 昭 大阪府大阪市此花区島屋一丁目 1 番 3 号 住友電気工業株式会社大阪製作所内
		(74) 代理人	弁理士 西川 繁明

(54) 【発明の名称】 親水性四弗化エチレン樹脂多孔質膜及びその製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【目的】 水透過流量維持性及び耐薬品性に優れた親水性四弗化エチレン樹脂多孔質膜とその製造方法を提供。

【構成】 四弗化エチレン樹脂多孔質膜の表面に架橋した親水性材料の塗布層が形成された膜で、イソプロピルアルコール透過流量に対する水透過流量の比をA値とした場合、関係式1

$$A_1 / A_0 \geq 0.90 \quad (1)$$

A<sub>1</sub>：親水性四弗化エチレン樹脂多孔質膜をイソプロピルアルコールと水の6:4の混合溶液に浸漬、乾燥した後のA値。A<sub>0</sub>：前記処理前のA値。を満足する膜で、四弗化エチレン樹脂多孔膜構造内にアルコールを含浸させる工程、親水性材料の水溶液を含浸させてアルコールを親水性材料で置換させる工程、水に浸漬する工程及び含浸した親水性材料を架橋する工程を含む親水性四弗化エチレン樹脂多孔質膜の製造方法。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 四弗化エチレン樹脂多孔質膜の微細多孔質構造の表面に架橋した親水性材料の塗布層が形成された親水性四弗化エチレン樹脂多孔質膜であって、それぞれ差圧 $0.42\text{ kg/cm}^2$ で測定したイソプロピルアルコール透過流量( $\text{ml}/\text{cm}^2/\text{min}$ )に対する水透過流量( $\text{ml}/\text{cm}^2/\text{min}$ )の比をA値とした場合、下記の関係式1を満足するものであることを特徴とする親水性四弗化エチレン樹脂多孔質膜。

$$A_1/A_0 \geq 0.90 \quad (1) \quad *10 \quad (C/5) - 11.5 \leq D \leq (C/5) - 9.5 \quad (2)$$

C : 四弗化エチレン樹脂多孔質膜の気孔率(%)

$$D : (\text{親水性材料の塗布重量}/\text{四弗化エチレン樹脂多孔質膜重量}) \times 100$$

【請求項3】 イソプロピルアルコールと水との6:4(容量比)の混合溶液に湿潤した状態で測定した親水性四弗化エチレン樹脂多孔質膜の表面積( $S_1$ )及び膜厚( $d_1$ )と、該混合溶液を含浸後、乾燥させてから測定した該膜の表面積( $S_2$ )及び膜厚( $d_2$ )との間に、それぞれ以下の関係式3及び4が成立する請求項1または2記載の親水性四弗化エチレン樹脂多孔質膜。

$$| [(S_1 - S_2)/S_2] \times 100 | \leq 2\% \quad (3)$$

$$| [(d_1 - d_2)/d_2] \times 100 | \leq 2\% \quad (4)$$

【請求項4】 親水性材料がポリビニルアルコールである請求項1ないし3のいずれか1項に記載の親水性四弗化エチレン樹脂多孔質膜。

【請求項5】 四弗化エチレン樹脂多孔質膜の微細多孔質構造の表面に架橋した親水性材料の塗布層が形成された親水性四弗化エチレン樹脂多孔質膜の製造方法において、(1)四弗化エチレン樹脂多孔質膜の微細多孔質構造内にアルコールを含浸させる工程、(2)0.4~1.0重量%の濃度の親水性材料の水溶液を含浸させて前記アルコールを親水性材料で置換する工程、(3)水に浸漬する工程、及び(4)含浸した親水性材料を架橋する工程を含むことを特徴とする親水性四弗化エチレン樹脂多孔質膜の製造方法。

【請求項6】 四弗化エチレン樹脂多孔質膜として、イソプロピルアルコールと水との6:4(容量比)の混合溶液に湿潤した状態で測定した表面積( $S_A$ )及び膜厚( $d_A$ )と、該混合溶液を含浸後、乾燥させてから測定した該膜の表面積( $S_B$ )及び膜厚( $d_B$ )との間に、それぞれ以下の関係式5及び6が成立するものを使用する請求項5記載の親水性四弗化エチレン樹脂多孔質膜の製造方法。

$$| [(S_B - S_A)/S_A] \times 100 | \leq 2\% \quad (5)$$

$$| [(d_B - d_A)/d_A] \times 100 | \leq 2\% \quad (6)$$

【請求項7】 四弗化エチレン樹脂多孔質膜が、金属板に圧着した状態で融点以上に加熱処理したものである請求項6記載の親水性四弗化エチレン樹脂多孔質膜の製造方法。

\*  $A_1$  : 親水性四弗化エチレン樹脂多孔質膜をイソプロピルアルコールと水との6:4(容量比)の混合溶液に浸漬し、乾燥する処理を行った後のA値

$A_0$  : 前記浸漬乾燥処理前の親水性四弗化エチレン樹脂多孔質膜のA値

【請求項2】 四弗化エチレン樹脂多孔質膜の気孔率が6.0%以上であり、かつ、四弗化エチレン樹脂多孔質膜に対する親水性材料の塗布量が下記の関係式2を満足するものである請求項1記載の親水性四弗化エチレン樹脂多孔質膜。

$$(C/5) - 11.5 \leq D \leq (C/5) - 9.5 \quad (2)$$

【請求項8】 親水性材料としてポリビニルアルコールを用い、前記架橋工程(4)において、グルタルアルデヒド及びテレフタルアルデヒドからなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物の存在下に化学架橋する請求項5ないし7のいずれか1項に記載の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、親水性四弗化エチレン樹脂多孔質膜に関し、さらに詳しくは、耐久性に優れた親水性材料層を有し、水透過流量維持性及び耐薬品性に優れた親水性四弗化エチレン樹脂多孔質膜とその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 四弗化エチレン樹脂(PTFE)を素材とする多孔質体(多孔質膜)は、耐薬品性、耐熱性などPTFEが本来有する材質的な特徴と、均一で微細な多孔質構造に基づく高分離能、高い気孔率に基づく高透過性などの構造的な特徴を併せもつたため、メンブランフィルター、電池隔膜、電線、衣類、人工血管などの広範な分野で、高機能材料として使用されている。ところで、PTFEに固有の撥水性は、例えば、スキー・ウェアへの適用など撥水性が必要な分野に対して非常に有効であるが、全ての用途において有利に働くとはいえない。PTFE多孔質膜は、例えば、分離膜の用途において、空気や有機溶媒の透過流量は高いものの、分離用途の大半を占める水系での分離用途においては、撥水性のため微細多孔質構造内を水が透過しにくく、満足な分離機能を発揮することができない。PTFE多孔質膜の微細多孔質構造内に、水に可溶性の有機溶媒を含浸した後、水で置換すれば親水化することができるが、この方法は、非常に煩雑であることに加えて、親水化処理しても、水溶液中の気泡や溶存気体が徐々に付着して、短期間に水透過流量が低下するという問題点がある。

【0003】 従来、PTFE多孔質膜を半永久的に親水化する方法として、例えば、電子線などのエネルギー照射やアルカリ金属によるPTFE多孔質膜の表面改質、あるいは親水性樹脂のPTFE多孔質膜の微細多孔質構造の表面への固定など、様々な方法が提案されている。これらのPTFE多孔質膜の親水化法の中でも、効果が

確実であり、広く実用化されているのは、P T F E 多孔質膜にポリビニルアルコール（P V A）を含浸させて、微細多孔質構造の表面にP V Aを塗布し、該P V Aを架橋して不溶化する方法である（特公昭53-21270号公報）。このP V A塗布P T F E 多孔質膜は、P V Aの親水性により、水に接触すると濡れるため、微細多孔質構造内に水が侵入しやすくなってしまい、未処理のP T F E 多孔質膜のままででは殆ど水が透過しないような低い圧力でも、水溶液を容易に通過することができる。

【0004】このような微細多孔質構造の表面に親水性材料を塗布した親水性P T F E 多孔質膜は、製造方法が比較的簡単であり、親水化処理の確実性においても優れているが、長期間使用すると、経時的に透過流量が低下し、ついには水溶液を殆ど透過しなくなるなど、耐久性に問題があった。また、このような従来の親水性P T F E 多孔質膜は、有機溶媒や酸・アルカリに対する耐性も不十分であった。このような経時による水透過流量の低下原因は、親水性材料の脱落によるものであると推定されたが、実際に、水に濡れにくくなったりP T F E 多孔質膜の重量を測定すると、親水化処理した当初の重量と殆ど同じであり、塗布された親水性材料の総量に対して、高々数%程度の重量減少が見られるに過ぎない。したがって、微細多孔質構造の表面に親水性材料を塗布したP T F E 多孔質膜の親水性が低下する原因是、これまで十分に把握されておらず、水透過流量維持のための対策についても、満足できる方法は提案されていなかった。特に、親水性材料を塗布したP T F E 多孔質膜を使用後、乾燥すると、体積が収縮する。これを再び水溶液に浸漬すると、ほぼ元の体積に戻るが、水透過流量が低下する。このような水溶液に対する浸漬-乾燥のサイクルが多くなると、ついには親水性P T F E 多孔質膜の水溶液に対する濡れ性が喪失する。しかし、その原因と対策についても、これまでに報告されていない。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、微細多孔質構造の表面に耐久性に優れた親水性材料層が形成され、水透過流量維持性及び耐薬品性に優れた親水性四弗化エチレン樹脂多孔質膜とその製造方法を提供することにある。本発明者は、P V Aなどの親水性材料の塗布層を設けた親水性P T F E 多孔質膜の水に対する透過流量の低下問題について鋭意研究を重ねた結果、流量低下の原因是、使用前に微細多孔質構造の表面を比較的均一に覆っていた親水性材料が部分的に凝集し、基膜のP T F E 表面が剥き出しになることにあることを見いだした。

【0006】使用前に微細多孔質構造内のP T F E 表面を比較的均一に覆っていた親水性材料が部分的に凝集し、P T F E 表面が剥き出しになる現象には、2つの要因が絡んでいると推定される。第一の要因は、親水性材料塗布層の強度である。もともと疎水性のP T F E と親

水性材料との間には親和性が乏しく、しかも親水性材料が水を含んだときと乾燥したときの体積変化が非常に大きいことから、親水化材料の塗布層の強度が弱く、その形状を強固に保つことができないと、繰り返し使用中に塗布層が微細多孔質構造の表面から脱落したり、あるいは脱落しないまでも、P T F E 表面の剥き出しになる部分が増加し、親水性が低下してしまう。

【0007】第二の要因は、乾燥時における親水性P T F E 多孔質膜の体積の収縮である。親水性P T F E 多孔質膜を水溶液に浸漬して使用した後、乾燥すると、親水性材料の塗布層が湿潤時の数十分の一から数百分の一に体積が減少し、この際の収縮力により多孔質膜全体が収縮する。実際は、再び水溶液に浸漬して湿潤状態に戻すと、収縮した多孔質膜は、ほぼ元の体積に戻るため、水溶液の透過抵抗が増大することは殆どない。しかし、この多孔質膜の大きな体積変化によって、親水性材料の塗布層とP T F E 表面との間に剥離が生じる。この2つの要因によって起きるP T F E と親水性材料の剥離は、親水性P T F E 多孔質膜の微細多孔質構造の表面を親水性から元の疎水性に変えてしまう。そのため、水の透過抵抗が上がり、流量は徐々に低下していく。

【0008】本発明者らは、親水性P T F E 多孔質膜の出発材料として、アルコール／水の混合溶液を含浸した状態（湿潤状態）で測定した場合と、含浸後に乾燥した状態で測定した場合とで、表面積と膜厚とが実質的に変化しないP T F E 多孔質膜を使用し、さらには、P V Aなどの親水性材料の塗布量や塗布法、架橋法などを工夫することにより、前記目的を達成できることを見いだした。本発明の親水性P T F E 多孔質膜は、イソプロピルアルコール（以下、I P Aと略記）と水との混合溶液に浸漬し、乾燥する処理を行った後に測定したI P Aの透過流量と水の透過流量との比が、未処理のものについて測定したI P Aの透過流量と水の透過流量との比を高い割合で保持している。つまり、本発明の親水性P T F E 多孔質膜は、体積収縮率が小さく、かつ、親水性材料の塗布層の耐久性に優れている。本発明は、これらの知見に基づいて完成するに至ったものである。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、四弗化エチレン樹脂多孔質膜の微細多孔質構造の表面に架橋した親水性材料の塗布層が形成された親水性四弗化エチレン樹脂多孔質膜であって、それぞれ差圧 $0.42 \text{ kg/cm}^2$ で測定したイソプロピルアルコール透過流量（ $\text{ml}/\text{cm}^2/\text{min}$ ）に対する水透過流量（ $\text{ml}/\text{cm}^2/\text{min}$ ）の比をA値とした場合、下記の関係式1を満足するものであることを特徴とする親水性四弗化エチレン樹脂多孔質膜が提供される。

$$A_1/A_0 \geq 0.90 \quad (1)$$

$A_1$ ：親水性四弗化エチレン樹脂多孔質膜をイソプロピルアルコールと水との6:4(容量比)の混合溶液に浸

漬し、乾燥する処理を行った後のA値

A<sub>1</sub>：前記浸漬乾燥処理前の親水性四フッ化エチレン樹脂多孔質膜のA値

【0010】また、本発明によれば、四フッ化エチレン樹脂多孔質膜の微細多孔質構造の表面に架橋した親水性材料の塗布層が形成された親水性四フッ化エチレン樹脂多孔質膜の製造方法において、(1)四フッ化エチレン樹脂多孔質膜の微細多孔質構造内にアルコールを含浸させる工程、(2)0.4～1.0重量%の濃度の親水性材料の水溶液を含浸させて前記アルコールを親水性材料で置換する工程、(3)水に浸漬する工程、及び(4)含浸した親水性材料を架橋する工程を含むことを特徴とする親水性四フッ化エチレン樹脂多孔質膜の製造方法が提供される。

【0011】以下、本発明について詳述する。本発明で使用するPTFE多孔質膜は、微細多孔質構造を有するものであれば特に限定されない。このようなPTFE多孔質膜は、例えば、特公昭42-13560号公報に記載の方法によって製造することができる。すなわち、先ず、PTFEファインパウダーと潤滑剤との混合ベーストを所定形状に成形する。ペースト押出に先立って、予備成形を行ってもよい。カレンダーロールなどにより圧延し、あるいはペースト押出後に圧延するなどして所定形状に成形することもできる。成形体の形状は、シート、チューブ、ロッド、ストリップ、フィルムなどがある。この成形体は、潤滑剤を除去した後、あるいは除去せずに、少なくとも一軸方向に延伸する。延伸後は、通常、PTFEの融点である327°C以上に加熱し焼結する。延伸工程では、押出工程で圧着されたPTFEファインパウダー同士が延伸により離れて裂けるようにしてできた亀裂状の孔間に、糸を引くように微細な纖維が延伸方向に形成される。このような微細纖維状構造が多孔質構造を造る。PTFEファインパウダーやPTFEディスパーション液に、溶媒や溶液に可溶な粒子を混練して所定形状に成形し、その後、粒子を溶解除去して多孔質化したPTFE多孔質膜、あるいはこれを延伸したPTFE多孔質膜なども使用することができる。PTFE多孔質体の形状は、シート状、フィルム状、チューブ状などのいずれでもよい。

【0012】本発明で使用する親水性材料としては、ボリビニルアルコール(PVA)、エチレンビニルアルコール共重合体(EVOH)、アクリレート系樹脂などを挙げることができる。これらの中でも、PVAは、その水溶液をPTFE多孔質膜への含浸させるとときに、微細多孔質構造内のPTFE表面に吸着しやすく、かつ、水溶液の濃度管理によって、均一で形状保持性の高い塗布層を容易に形成することができるため、特に好ましい。PVAとしては、平均重合度300～2500で、けん化度が85～99%のものが好ましく使用することができる。

【0013】本発明では、PTFE多孔質膜の微細多孔質構造の表面に親水性材料の塗布層を形成し、かつ、塗布した親水性材料を架橋して固定化する。微細多孔質構造とは、例えば、微細な纖維(フィブリル)、あるいは纖維-結節構造などからなる多孔性組織を意味し、その表面とは、纖維や結節などを構成するPTFE表面を意味する。したがって、PTFE多孔質膜の微細多孔質構造の表面に親水性材料の塗布層を形成するには、通常、PTFE多孔質膜を親水性材料の溶液中に浸漬して、多孔性空間内に親水性材料を含浸させる。

【0014】本発明の親水性PTFE多孔質膜は、それぞれ差圧0.42kg/cm<sup>2</sup>で測定したIPAの透過流量に対する水の透過流量の比をA値とした場合、下記の関係式1を満足するものである。

$$A_1/A_0 \geq 0.90 \quad (1)$$

A<sub>1</sub>：親水性PTFE多孔質膜をIPAと水との6:4(容量比)の混合溶液(60%IPA水溶液)に浸漬し、乾燥する処理を行った後のA値

A<sub>0</sub>：前記浸漬乾燥処理前の親水性四フッ化エチレン樹脂多孔質膜のA値

A = 水の透過流量 / IPAの透過流量(差圧0.42kg/cm<sup>2</sup>で測定)

各透過流量は、差圧0.42kg/cm<sup>2</sup>、常温の条件下で、1分間の当りのIPAまたは水の透過流量(単位: ml/cm<sup>2</sup>/min)を測定するか、あるいは測定値を前記単位に換算する。また、A<sub>1</sub>/A<sub>0</sub> = Bと置いて、以下、この値をB値と称することがある。このB値が大きいほど、親水性材料の塗布層の耐久性が優れていることを示す。本発明の親水性PTFE多孔質膜は、このB値が0.90以上を示す。

【0015】親水性材料がPTFE表面と密着し、剥離しないようにするには、第一に、親水性材料の塗布層に強固な形状保持性を付与する必要がある。そのためには、親水性材料をPTFE多孔質膜の微細多孔質構造の表面に均一に塗布し、かつ、塗布した親水性材料を架橋して固定する必要がある。この形状保持性を強くするには、親水性材料を厚く塗布すればよいが、親水性材料の塗布層があり厚くなると、PTFE多孔質膜の孔が詰まりを起こしてしまう。したがって、親水性材料の塗布層の厚みをある範囲内に制御する必要がある。

【0016】親水性材料の好ましい塗布量は、PTFE多孔質膜の微細多孔質構造の表面積によって変動する。この微細多孔質構造の表面積は、PTFE多孔質膜の気孔率と相関関係を有している。本発明者らは、耐久性に優れた親水性PTFE多孔質膜を作成するには、気孔率が60%以上、好ましくは60～80%のPTFE多孔質膜を使用することが望ましいこと、そして、気孔率との関係で親水性材料の塗布量の最適化を図ることが望ましいことを見いだした。すなわち、気孔率が60%以上のPTFE多孔質膜を使用し、PTFE多孔質膜に対する

る親水性材料の塗布量を下記の関係式2を満足するよう  
に調整すると、耐久性に優れた親水性材料層を有し、水\*

$$(C/5) - 11.5 \leq D \leq (C/5) - 9.5 \quad (2)$$

C: 四弗化エチレン樹脂多孔質膜の気孔率(%)

D: (親水性材料の塗布重量/四弗化エチレン樹脂多孔  
質膜重量) × 100

【0017】PTFE多孔質膜の気孔率が低いほど、親水性材料の塗布量が少なく、逆に、気孔率が高くなるほど、塗布量が多くなるが、その範囲は、上記関係式2で規定される範囲内にあるべきである。図3は、実施例1～6と比較例1～6で得られた各親水性PTFE多孔質膜(親水化シート)の気孔率とPVA塗布量との関係を示すグラフである。同様の方法でPVA塗布PTFE多孔質膜を作成しても、PVA塗布量が上記関係式2を満足しない場合(比較例)には、耐久性に優れた親水性PTFE多孔質膜を得ることはできない。気孔率に関連する親水性材料の塗布量が少なすぎると、親水性が不十分となり、強固な塗布層を形成することも困難となり、逆に、多すぎると、孔の目詰まりや浸漬時と乾燥時における多孔質膜の体積変化の要因となる。親水性材料の塗布量を前記関係式2を満足するように調整する方法としては、後述するように、親水性PTFE多孔質膜の製造工程において、含浸工程で使用する親水性材料の水溶液濃度を特定の範囲に調整し、さらには、含浸工程と架橋工程の間に、水に浸漬して洗浄を行う方法が挙げられる。

【0018】本発明の親水性PTFE多孔質膜は、60%IPA水溶液に湿潤した状態で測定した表面積(S<sub>1</sub>)及び膜厚(d<sub>1</sub>)と、60%IPA水溶液を含浸後、乾燥させてから測定した表面積(S<sub>2</sub>)及び膜厚(d<sub>2</sub>)との間に、それぞれ以下の関係式3及び4が成立する点にも特徴を有する。

$$|(S_1 - S_0) / S_0| \times 100 | \leq 2\% \quad (3)$$

$$|(d_1 - d_0) / d_0| \times 100 | \leq 2\% \quad (4)$$

上記の関係式は、湿潤時の表面積(S<sub>0</sub>)及び膜厚(d<sub>0</sub>)の測定に際し、60%IPA水溶液に代えて、水やIPAなどの有機溶媒に湿潤させた場合にも成立する。また、各表面積(S<sub>0</sub>、S<sub>1</sub>)及び膜厚(d<sub>0</sub>、d<sub>1</sub>)の測定に際し、60%IPA水溶液に代えて、水またはIPAなどの有機溶媒をそれぞれ単独で使用した場合にも一般に成立する。PVAは、水以外の溶媒には殆ど溶解せず、一方、IPAは、PTFEと最も親和性の高い溶媒のひとつである。水とIPAの混合溶液は、IPAの割合が60%未満では疎水性のPTFEを濡らすことができない。したがって、60%IPA水溶液は、PVA塗布PTFE多孔質膜と最も親和性が高く、この水溶液を用いて試験を行うことは、PVAとPTFEとの層間剥離の観点からは、最も厳しい条件下での試験に該当する。PVA以外の親水性材料を用いる場合についても同様のことといえる。従来のPVA塗布PTFE多孔質膜は、乾燥時に体積が収縮するため、湿潤時と乾燥時と

\* 透過流量維持性及び耐薬品性に優れた親水性PTFE多孔質膜を得ることができる。

では、多孔質膜の表面積と膜厚が大きく異なる。これに對して、本発明品は、湿潤時と乾燥時における体積変化が少なく、親水性材料の塗布層の剥離が防止されている。

【0019】図1は、従来技術によって得られたPVA塗布PTFE多孔質膜を60%IPA水溶液に浸漬し、非拘束で乾燥する操作(浸漬-乾燥サイクル)を繰り返した場合におけるPTFE多孔質膜の表面積と膜厚の変化、及び差圧0.42kg/cm<sup>2</sup>で測定した水透過流量の変化を表わすグラフである。図2は、本発明品について、同様に浸漬-乾燥サイクルを繰り返した場合におけるPTFE多孔質膜の表面積と膜厚の変化、及び水透過流量の変化を表わすグラフである。先ず、親水性PTFE多孔質膜を用いて、①水透過流量を測定し、②水に湿潤状態で表面積と膜厚を測定し、③60%IPA水溶液に浸漬した後、乾燥し、④乾燥状態で表面積と膜厚を測定し、次に、①の水透過流量の測定に戻るサイクルを繰り返した。上記②の湿潤状態での表面積と膜厚の測定は、③の60%IPA水溶液に浸漬した後、乾燥前の60%IPA水溶液に湿潤状態で測定してもよい。

【0020】図1から明らかなように、従来品は、湿潤時と乾燥時における表面積及び膜厚の変化が大きく、かつ、浸漬-乾燥サイクルを繰り返すにしたがって、水透過流量が大きく低減する。これに對して、図2から明らかなように、本発明品は、浸漬時と乾燥時における表面積及び膜厚の変化が極めて小さく、しかも、浸漬-乾燥サイクルを繰り返しても、水透過流量が大きく変化することなく、高水準を維持している。なお、従来品は、住友電工(株)製ボアフロンシートWP-020-40(気孔率75%)に、IPAを含浸させた後、2.5重量%PVA水溶液を含浸させてIPAをPVAで置換し、次いで、PVAを電子線架橋させたものである。

【0021】本発明の親水性PTFE多孔質膜は、以下の(1)～(4)の工程により製造することができる。  
(1) 四弗化エチレン樹脂多孔質膜の微細多孔質構造内にアルコールを含浸させる工程、(2) 0.4～1.0重量%の濃度の親水性材料の水溶液を含浸させて前記アルコールを親水性材料で置換する工程、(3) 水に浸漬する工程、及び(4) 含浸した親水性材料を架橋する工程。

【0022】PTFEは疎水性が高いため、直接、親水性材料の水溶液に浸漬しても、親水性材料を微細多孔質構造の内部にまで含浸することはできない。親水性材料の水溶液を真空状態で含浸させても、微細多孔質構造内には侵入しない。したがって、水に相溶性のあるアルコール(例: イソプロピルアルコール)で一旦微細多孔質構造内を充満させたあとに、多量の親水性材料の水溶

液中に浸漬し、含浸したアルコールを親水性材料により置換含浸することが必要になる P T F E 多孔質膜の微細多孔質構造の表面に親水性材料を制御された塗布量で塗布するには、親水性材料の水溶液濃度を 0.4 ~ 1.0 重量% の比較的低濃度に調節することが必要である。この濃度が低すぎると、親水性の度合や塗布層の形状保持性が低下し、高すぎると、孔の目詰まりや浸漬時と乾燥時における多孔質膜の体積変化が大きくなる。

【0023】ところで、親水性材料の塗布層の厚みは、P T F E 多孔質膜の孔径にも関連するものと推定される。これは、P T F E 多孔質膜の微細多孔質構造と親水性材料の固定が、部分的な双方の物理的吸着だけでなく、複雑な多孔質構造同士の絡み合いの効果があるためである。すなわち、孔径が小さい、より微細な多孔質構造の表面に沿って形成される親水性材料の塗布層は、形状が複雑で微細なものとなり、P T F E 多孔質膜と複雑に絡み合うのに対し、孔径が大きいと多孔質構造も粗となり、1本1本のP T F E の纖維の太さや長さも大きくなるため、形状による絡み合いの効果が減ると推定される。発明者らの検討結果では、孔径が 0. 数  $\mu$  相当の膜では、親水性材料の最適濃度幅は、0.4 ~ 1.0 重量%まで比較的広いが、1  $\mu$ m を越える孔径ものは、低濃度による形状保持性不足や高濃度による目詰まりが発生しやすく、0.75 重量% 付近の濃度の水溶液を使用することが好ましいことがわかった。

【0024】本発明では、P T F E 多孔質膜を親水性材料の水溶液に浸漬して、親水性材料を含浸した後、水に浸漬して洗浄する工程を採用する。この水洗工程を省略すると、その他の工程や使用材料を同じにしても、高い水透過流量を得ることが困難となる。この水洗工程により、親水性材料の塗布量の最適化を行うことができ、また、余分な残存アルコールを除去することができる。親水性材料を含浸したP T F E 多孔質膜を水に浸漬する方法としては、切断した各枚葉を水中に浸漬する方法、ロールに巻いた多孔質膜を巻き戻して順次水中に浸漬させた後、再び別のロールに巻き取る方法、ロールに巻いた多孔質膜を水中にある別のロールに巻き取る方法などが挙げられる。親水性材料を含浸したP T F E 多孔質膜を水に浸漬する時間は、通常、30秒間以上であり、1分間程度までで十分である。所望により1分間以上、例えば、1時間あるいは24時間程度浸漬してもよいが、長時間浸漬しても効果が飽和するため効率的ではない。

【0025】本発明における親水性材料の架橋方法には、電子線などの電離性放射線による照射架橋、熱架橋、あるいは架橋剤を用いた化学架橋などの各種の方法がある。これらの架橋法の中でも、架橋の確実性からは、架橋剤を用いた化学架橋が適している。親水性材料として P V A を使用すると、P T F E 多孔質膜に含浸塗布した状態が常温の水溶液中で非常に安定している。ところが、加熱架橋や嫌気的に行う照射架橋では、P V A

の吸着状態を乱したり、あるいはP T F E 自身を低強度化するなどのデメリットを持つのに対して、化学架橋は、水溶液中での架橋が可能である。

【0026】特に、酸触媒下に、架橋剤としてグルタルアルdehyドやテレフタルアルdehyドを用いて行う架橋法は、常温で反応性が高く、架橋量が一定量に安定する反応であり、架橋点であるアセタール結合も比較的耐薬品性が高いことから、特に本発明の目的に適する方法である。さらに、これらのアルdehyド類による架橋が、特に親水性P T F E 多孔質膜の製造に有利な点は、架橋にアルコールの影響を受けない点である。工程(1)で含浸したアルコールは、工程に(2)において、親水性材料により置換され、さらに、水洗工程(3)でも洗浄除去されるが、P T F E 多孔質膜の微細多孔質構造から完全に取り除くのは容易ではない。

【0027】本発明者らの検討結果では、例えば、P T F E 多孔質膜の置換含浸の際に一般的に使用されている I P A と、親水性材料として P V A を使用した場合、電子線による架橋では、残存 I P A の濃度を 0.1 重量%

以下にしないと架橋に影響がある。微細多孔質構造内の I P A 濃度を安定に 0.1 重量% 以下にするには、膜面積 50  $\text{m}^2$  当り 1 時間の水洗を 3 回以上行う必要がある。ところが、グルタルアルdehyドやテレフタルアルdehyドを用いて行う架橋の場合、数重量% の I P A が存在していても架橋に影響が殆ど出ない。本発明では、前記工程(1) ~ (4) の 4 つの工程が順に行われることが少なくとも必要であるが、これらの工程のうち、工程(2) 及び(3) などは、効果を確実にするため繰り返してもよい。ただし、先に述べたように P V A をアルdehyド類で架橋する場合には、各工程を 1 回づつ順に行うことである。

【0028】本発明の親水性P T F E 多孔質膜は、前記したとおり、乾燥による体積(膜の表面積と膜厚)の収縮が抑制されている。乾燥時の多孔質膜の収縮は、P T F E と親水化材料の剥離原因の一つである、乾燥による多孔質膜の収縮現象自体は、気孔率や孔径が小さくなつて、液体の透過抵抗の増大をもたらすものではない。図 1 には、一般的な P V A 塗布 P T F E 多孔質膜を 60% I P A 水溶液に浸漬した後、非拘束で乾燥させたときの見かけの表面積及び膜厚の変化の一例が示されている。乾燥時に多孔質膜が収縮しても、再び水に浸漬すると元の体積にはほぼ復元するため、透過流量に対する妨げになるとはいえない。

【0029】濾過膜は、通常、プリーツ状に折り畳んでカートリッジ化するにしても、平膜で使用されるにしても、面積が変化しないように支持された状態で使用されるため、大きな面積変化は起こり得ない。したがって、従来、膜面積の収縮は、専ら組立加工上の問題と考えられてきた。さらに、この収縮現象は、通常の疎水性のP T F E 膜ではさほど大きくない。これに対して、親水性

50

材料を塗布した多孔質膜においては、水に濡れて膨潤していた親水性材料が乾燥時に数十分の一から数百分の一定程度に収縮することによって、PTFE多孔質膜単独の場合に比べて、かなり大きな収縮力が働く。したがって、前記のような乾燥時の収縮現象は、親水性材料を用いた親水性PTFE多孔質膜に特有の現象であるといえる。

【0030】本発明者らは、一見無関係に見えるこの多孔質膜の乾燥による収縮と水透過流量低下との関係について、鋭意研究の結果、流量低下は、親水性材料の収縮による形状変化によってPTFEと親水性材料の塗布層が離れていく、PTFEが表面に剥き出しになることによると考えた。そこで、水溶液あるいは有機溶媒を含浸した状態での膜の表面積( $S_0$ )及び膜厚( $d_0$ )と、これを乾燥させたときの膜の表面積( $S_1$ )及び膜厚( $d_1$ )とが実質的に変化しない親水性PTFE多孔質膜を開発し、この多孔質膜について図1同様の評価を行ったところ、図2に示すように水透過流量の低下が抑制されることを見いたしました。

【0031】水透過流量の低下は、前記式3及び4の関係が成立するような実質的に乾燥状態と湿潤状態とで体積変化がない多孔質膜であれば起こらないが、図1に示すように、外観上は殆ど収縮していないように見える10%程度の膜の表面積あるいは膜厚の変化により、水透過流量低下が明らかに認められるようになることがわかった。膜の表面積や膜厚が数10%も変化すれば、水を殆ど透過しなくなる場合もある。面積収縮する膜は、厚み方向の収縮も起こすため、カートリッジ化して面積変化を防いでも、厚み方向に拘束することは不可能なので、乾燥時に収縮してしまう膜は、流量低下を起こす結果となる。

【0032】本発明の乾燥時と湿潤時の体積変化のない親水性PTFE多孔質膜を製造するためには、PTFE多孔質膜として、60%IPA水溶液で湿潤した状態で測定した表面積( $S_0$ )及び膜厚( $d_0$ )と、該水溶液を含浸後、乾燥させてから測定した該膜の表面積( $S_1$ )及び膜厚( $d_1$ )との間に、それぞれ以下の関係式5及び6が成立するものを使用することが好ましい。

$$|(S_1 - S_0) / S_0| \times 100 \leq 2\% \quad (5)$$

$$|(d_1 - d_0) / d_0| \times 100 \leq 2\% \quad (6)$$

このようなPTFE多孔質膜は、通常の延伸法で得られたPTFE多孔質膜を拘束下に熱処理して、延伸による歪みを緩和することにより得ることができる。具体的には、PTFE多孔質膜を金属板(金属ベルトやシートなどを含む)に圧着状態で融点以上に加熱することにより得ることができる。PTFE多孔質膜の製造工程において、延伸工程の後に、このような加熱工程を配することが好ましい。加熱処理は、例えば、延伸法により得られたPTFE多孔質膜をステンレスベルトに面圧1~30kg/cm<sup>2</sup>、好ましくは5~15kg/cm<sup>2</sup>で圧着し

た後、ベルトを290~380°C、好ましくは300~360°Cで、30秒間~5分間程度加熱することにより行うことができる。

【0033】このような製法にて得られたPTFE多孔質膜は、延伸による歪みが加熱工程で緩和されているため、PTFE多孔質膜のみの状態でも、溶媒などへの湿潤時の面積と、乾燥時の面積との間に変化が殆どない。さらに、加熱処理したPTFE多孔質膜は、金属ベルト等への圧着時に圧縮されるために、膜厚方向にはむしろ拡大しやすい傾向をもち、それによって、親水性材料の収縮力に耐えうる形状保持強度が付与されている。この形状保持特性は、先に述べた親水性材料の塗布層が強度の強い層として形成された場合、乾燥時の収縮力も強くなるため、特に必要となってくる。本発明品は、従来の同様の親水性PTFE多孔質体に比べ、経時による水透過流量の低下が殆どなく、有機溶媒、アルカリ、酸などに対する耐薬品性にも優れたものであり、特に、分離膜用途として好適に用いることができる。

#### 【0034】

【実施例】以下、本発明について、実施例及び比較例を挙げて具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例のみに限定されるものではない。

【0035】【実施例1~7、比較例1~9】実施例1~7及び比較例1~9の親水性PTFE多孔質膜は、全て、PTFE多孔質基材(PTFE基膜)にPVAを含浸した後、PVAを架橋したものであり、以下に示す各材料及び方法の中のいずれかの方法を選択して作製した。各例での選択した材料及び方法は、表1に示す通りである。

#### 【0036】(1) PTFE基膜、及び該基膜のベルト加熱

PTFE基膜として、住友電工(株)製ボアフロンシートUP-010-40RS(未焼結品)、UP-020-80(未焼結品)、及びWP-020-40(焼結品)の3種類のシートを用い、各シートをステンレスベルトに、面圧10kg/cm<sup>2</sup>で圧着した後、ベルトを340°C、1分間の条件で加熱した。ただし、比較例7では、このベルト加熱処理は行わなかった。ベルト加熱処理した各シートの気孔率を測定したところ、前記順に75%、70%、及び60%であった。式1で定義されるB値は、PTFE基膜の段階では、いずれも0.98以上であった。ベルト加熱処理した各シートの式5の左項の値は、順に-1.7%、-0.6%、及び1.3%であり、式6の左項の値は、いずれも1.5%以下であった。ただし、比較例7のベルト加熱処理を行っていないものでは、式5の左項の値は4%で、式6の左項の値は5%であった。

#### 【0037】(2) PTFE基膜へのPVAの含浸

各シートは、IPAに30分間浸漬した後に、それぞれ濃度が0.3重量%、0.4重量%、0.9重量%、及

び1. 2重量%のいずれかの濃度のPVA水溶液に、1時間浸漬した。次いで、液を変えて再び1回目と同じ濃度のPVA水溶液に15時間浸漬した。このあと、比較例9を除いて、純水に1分間浸漬した後に、下記の方法で架橋を行った。

#### 【0038】(3) PVAの架橋

PVAの架橋方法としては、グルタルアルデヒド架橋(GA)、テレタルアルデヒド架橋(TPA)、及び電子線架橋(EB)の3種類のうち、各例でいずれか1種類を行った。

①グルタルアルデヒド架橋では、PVA含浸工程で純水浸漬後のシートを直ちに0.1規定の塩酸を含む2.5重量%グルタルアルデヒド水溶液に浸漬し、常温で1時間反応させた後、多量の純水中で15時間搅拌洗浄した。

②テレタルアルデヒド架橋では、PVA含浸工程で純水浸漬後のシートを直ちに5重量%テレタルアルデヒドのテトラヒドロフラン溶液に浸漬し、15分間の後、\*

\*この液から0.2規定塩酸中にシートを移し換えて室温で30分間反応させた。その後、多量の純水中で15時間搅拌洗浄した。

③電子線架橋は、PVA含浸工程で純水浸漬後のシートを20μmのポリエチレンシート2枚の間に気泡を含まないように挟んで、ポリエチレンシートとPTFEシートの間の純水をできるだけ排除したものに、片面3Mradの電子線照射を両面に行い、合計6Mradの電子線照射を行った。次いで、ポリエチレンシートを除去

10し、多量の純水中で15時間搅拌洗浄した。

#### 【0039】(4)サンプルの準備

各親水化シートは、枠に固定して面積変化を束縛した状態で、自然乾燥を6時間行った後、真空乾燥を6時間行い、重量を測定し、元のPTFE重量との差から各PTFE基膜に対するPVAの固定重量を求めた。結果を一括して表1に示す。

#### 【0040】

【表1】

		PTFE基膜	外部 加熱	気孔 率 (%)	PVA 濃度 (%)	水洗 工程	架橋 方法 (*)1	PVA 量 (*)2	式1 B値 (*)3	式2 範囲 (*)4
実 施 例	1	UP-010-40RS	有	75	0.4	有	GA	3.9	0.95	範囲 内
	2	UP-020-80	有	70	0.4	有	GA	3.3	0.96	
	3	WP-020-40	有	60	0.4	有	GA	0.6	0.98	
	4	UP-010-40RS	有	75	0.9	有	GA	4.5	0.92	
	5	UP-020-80	有	70	0.9	有	GA	4.1	0.96	
	6	WP-020-40	有	60	0.9	有	GA	2.3	0.94	
	7	UP-020-80	有	70	0.4	有	TPA	3.6	0.99	
比 較 例	1	UP-010-40RS	有	75	0.3	有	GA	2.8	0.83	下限 未満
	2	UP-020-80	有	70	0.3	有	GA	2.2	0.87	
	3	WP-020-40	有	60	0.3	有	GA	0.3	0.81	
	4	UP-010-40RS	有	75	1.2	有	GA	7.8	0.62	上限 超過
	5	UP-020-80	有	70	1.2	有	GA	5.3	0.77	
	6	WP-020-40	有	60	1.2	有	GA	3.0	0.78	
	7	WP-020-40	無	75	0.4	有	GA	4.0	0.50	範囲 内
	8	UP-020-80	有	70	0.4	有	EB	3.5	0.69	
	9	UP-020-80	有	70	0.4	無	GA	4.9	0.74	上限 超過

#### 【0041】(脚注)

(\*)1 架橋方法

GA：グルタルアルデヒド架橋

TPA：テレタルアルデヒド架橋

EB：電子線照射架橋

(\*)2 PVA量：PTFE多孔質膜重量に対するPVAの固定重量の割合である。

(\*)3 式1のB値

B値は、下記式1により定義される値である。

$$B = A_1 / A_0 \quad (1)$$

A<sub>0</sub>：60%IPA水溶液への浸漬乾燥処理前のA値

A<sub>1</sub>：60%IPA水溶液への浸漬乾燥処理後のA値

A = 水の透過流量 / IPAの透過流量 (差圧 0.42 k g/cm<sup>2</sup>で測定)

(\*)4 式2の範囲

式2の範囲とは、D値が下記式2で定義される範囲内であるか否かを示すものである。

$$50 C / 5 - 11.5 \leq D \leq C / 5 - 9.5 \quad (2)$$

15

C : 被塗布体である PTFE 多孔質膜の気孔率 (%)  
 D : (親水性材料の塗布重量 / PTFE 多孔質体重量) × 100

#### 【0042】(5) 初期流量の評価

各実施例及び比較例の各親水化シートの水透過流量を測定した。差圧 0.42 kg/cm<sup>2</sup>、常温の条件下では、PTFE 基膜が UP-010-40RS のもので毎分 4.7 ~ 5.0 ml/cm<sup>2</sup>、UP-020-80 のもので毎分 7.8 ~ 8.2 ml/cm<sup>2</sup>、そして WP-020-80 のもので毎分 5.1 ~ 5.3 ml/cm<sup>2</sup> であり、実施例 1 ~ 7 と比較例 1 ~ 3、7 及び 8 の各親水化シートの間に有意な差はなかった。比較例 4、5、6 及び 9 のものは、1.5 ~ 3.0 ml/cm<sup>2</sup> と水透過流量が特異的に低かった。走査型電子顕微鏡による観察の結果、これらの親水化シートには、全面に PVA 塊と見られる孔の目詰まり部分が存在していることがわかった。この目詰まり部分は、特に比較例 9 のものに多く見られた。

#### 【0043】(6) 流量保持性の評価

十分に高い初期流量を示した実施例 1 ~ 7 と比較例 1 ~ 3、7 及び 8 の各親水化シートについて、流量低下の加速評価として、イソプロピルアルコールと水の 6 : 4 混合溶液 (60% IPA 水溶液) に浸漬後、非拘束で乾燥させ、IPA 及び水の透過流量を差圧 0.42 kg/cm<sup>2</sup> で測定する操作を 1 サイクルとしたサイクル試験を行った。その結果、比較例 1 ~ 3、7 及び 8 の親水化シートは、20 サイクル後の水透過流量がいずれも、初期値の 50% 以下に低下しており、特に比較例 7 及び 8 の親水化シートは、水に全く濡れず、水透過流量がほぼ 0 になった。これに対して、実施例 1 ~ 7 の親水化シートは、いずれも 20 サイクル後の水透過流量が初期値の 80% 以上を保持しており、水透過流量の低下が殆ど起らなかったことがわかった。また、実施例 1 ~ 7 の親水化シートの IPA 透過流量は、いずれの場合も 20 サイクル後に初期値の 80% 以上を保持していた。同様に、各サイクル前後の膜の湿潤表面積と膜厚及び乾燥表面積と膜厚を測定し、式 3 及び 4 の左項の値を求めたところ、比較例 7 の親水化シートは、それぞれ 17% と 10% であったが、他はいずれも式 3 及び 4 の範囲内であった。

16

#### 【0044】(7) 耐薬品性の評価

十分に高い初期流量を示した実施例 1 ~ 7 と比較例 1 ~ 3、7 及び 8 の各親水化シートについて、30% 塩酸、30% 硫酸、及び 10% 水酸化ナトリウムに、それぞれ 60°C で 1 ヶ月間浸漬し、その前後での水透過流量を比較した。その結果、比較例 1 ~ 3、7 及び 8 の親水化シートでは、いずれも浸漬後の水透過流量が初期流量の 50% 以下になっていたのに対し、実施例 1 ~ 7 の親水化シートでは、初期流量の 90% 以上を維持していた。特に 10% 水酸化ナトリウム処理の場合、比較例の親水化シートがいずれも水に濡れなくなり、水透過流量が 0 になったのに対して、実施例 1 ~ 7 の親水化シートでは、水透過流量の低下が殆ど起らなかった。

#### 【0045】

【発明の効果】本発明の親水性 PTFE 多孔質膜は、安定した親水性材料層を有し、流量維持性、耐薬品性に非常に優れたものであり、各種分離膜用途に好適に用いることができる。特に従来の親水性 PTFE 多孔質膜の弱点であった有機溶媒と水との混合溶媒や、酸・アルカリなどの薬品を溶媒とする分離用途に適している。これらの薬品類は、分離膜システムの休止に伴う洗浄などにも利用されることから、本発明の親水性 PTFE 多孔質膜は、単なる水系の分離でも高寿命な分離膜として利用することが可能となる。

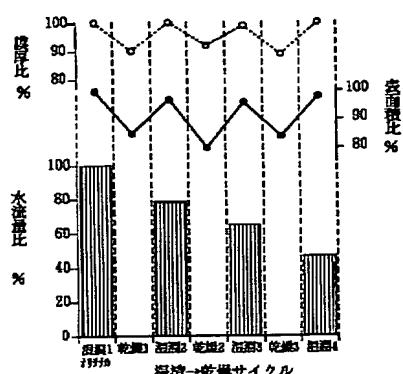
#### 【図面の簡単な説明】

【図 1】従来技術によって得られた PVA 塗布 PTFE 多孔質膜を、60% IPA 水溶液に浸漬し、非拘束で乾燥する操作 (浸漬 - 乾燥サイクル) を繰り返した場合における PTFE 多孔質膜の表面積と膜厚の変化、及び差圧 0.42 kg/cm<sup>2</sup> で測定した水透過流量の変化を表わすグラフである。

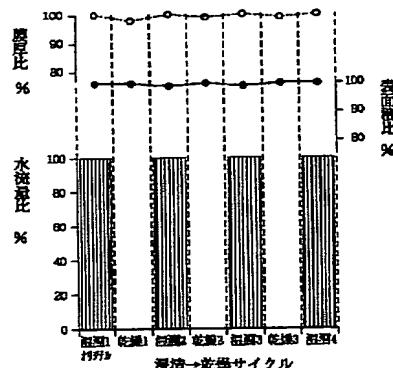
【図 2】本発明品を 60% IPA 水溶液に浸漬し、非拘束で乾燥する操作 (浸漬 - 乾燥サイクル) を繰り返した場合における PTFE 多孔質膜の表面積と膜厚の変化、及び差圧 0.42 kg/cm<sup>2</sup> で測定した水透過流量の変化を表わすグラフである。

【図 3】PTFE 多孔質膜の気孔率と最適な親水性材料の塗布量の関係を表すグラフである。

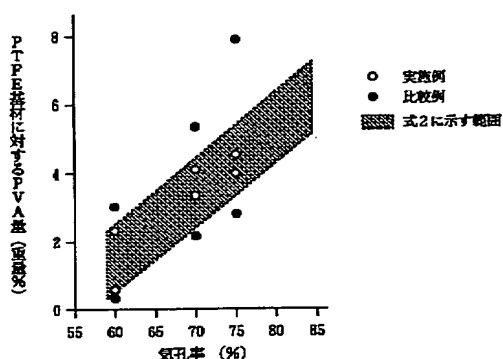
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(51)Int.C1.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 0 8 J 7/04

CEW

C 0 8 J 7/04

CEWT

// C 0 8 L 27:18

29:04